

PCT/JP2004/009882

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

05.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月 6日

REC'D 19 AUG 2004

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-287568
[ST. 10/C]: [JP2003-287568]

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋

出証番号 出証特2004-3070017

【書類名】 特許願
【整理番号】 2205050005
【提出日】 平成15年 8月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/06
H01M 6/08

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】 加藤 文生

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】 野矢 重人

【特許出願人】
【識別番号】 000005821
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100097445
【弁理士】
【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】
【識別番号】 100103355
【弁理士】
【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】
【識別番号】 100109667
【弁理士】
【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 011305
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9809938

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

正極活物質として β 型の結晶構造を主体とする球状オキシ水酸化ニッケルを含むアルカリ電池であって、前記球状オキシ水酸化ニッケルは、Cu をターゲットとする粉末 X 線回折における (001) 面の半値幅が $0.6 \text{ deg.} / 2\theta$ 以下に、且つ (001) 面のピーク高さ [cps] / 半値幅 [deg.] が 10000 以上にあり、重量法 (ジメチルグリオキシム法) 及び酸化還元法にて求めた平均ニッケル価数が 2.95 以上であることを特徴とするアルカリ電池。

【請求項 2】

球状オキシ水酸化ニッケルの平均ニッケル価数が 3.0 以上である請求項 1 記載のアルカリ電池。

【請求項 3】

球状オキシ水酸化ニッケルが、平均価数が 3.0 よりも大なるコバルト酸化物にて被覆される請求項 1 ないし 2 記載のアルカリ電池。

【請求項 4】

コバルト酸化物の被覆量が、球状オキシ水酸化ニッケルの重量に対して 0.5 ~ 15 重量% である請求項 3 記載のアルカリ電池。

【請求項 5】

亜鉛酸化物、カルシウム酸化物、イットリウム酸化物、二酸化チタンから選択される少なくとも 1 種を添加物として正極合剤中に含有する請求項 1 記載のアルカリ電池。

【請求項 6】

正極合剤における添加物の含有量が、球状オキシ水酸化ニッケルの 0.1 ~ 10 重量% である請求項 5 記載のアルカリ電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】アルカリ電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極活物質としてオキシ水酸化ニッケルを含有し、インサイドアウト構造を備えるアルカリ電池に関し、特にオキシ水酸化ニッケルを含むアルカリ乾電池、所謂、ニッケル乾電池、若しくはニッケルマンガン乾電池の特性改良に関連する。

【背景技術】

【0002】

アルカリ電池、特に放電スタート型のアルカリ電池やアルカリ一次電池は、正極端子を兼ねる正極ケースの中に、正極ケースに密着して円筒状の正極合剤ペレットを配置し、その中央にセパレータを介してゲル状の亜鉛負極を配置したインサイドアウト型の構造を有する。近年のデジタル機器の普及に伴い、これらの電池が使用される機器の負荷電力は次第に大きくなり、強負荷放電性能に優れる電池が要望されてきた。この要望に対応するべく、特許文献1は正極合剤にオキシ水酸化ニッケルを混合して強負荷放電特性に優れたアルカリ電池を作製することを提案しており、近年、実用化に到っている。

【0003】

上記アルカリ電池で用いられるオキシ水酸化ニッケルは、アルカリ蓄電池を主用途とするものであり、球状ないしは鶏卵状の水酸化ニッケルを、次亜塩素酸ナトリウム水溶液等の酸化剤で酸化したものを使用するのが一般的である。この際、原料の球状水酸化ニッケルは嵩密度（タッブ密度）の大きい β 型を用い、これを酸化剤処理で β 型を主構造とした球状オキシ水酸化ニッケルに変換しており、電池内への高充填を指向する傾向がある。また、結晶性が制御された球状水酸化ニッケルは、アルカリ蓄電池において高温充電特性の改善効果が提唱されており、酸化度が高いことから放電容量の高まる効果を奏するとされている。

【0004】

最近、各種のデジタル機器の急速な普及、高機能化により、アルカリ電池には一層の放電特性の改善を求められている。特に、上記のオキシ水酸化ニッケルを含むアルカリ電池は、放電特性上の大きな課題として、1. デジタル機器特有のパルス放電特性を含めた強負荷放電特性の改善、2. 機器の消費電力の増大に対応する放電特性の改善、を有している。

【0005】

前者の課題を解決するために、正極合剤に含有されるオキシ水酸化ニッケルの材料を改善する検討がなされている。特許文献2は、次亜塩素酸ナトリウム水溶液による酸化処理後に粒子をアルカリ水溶液に含浸させ、 β 型オキシ水酸化ニッケルの結晶間にアルカリカチオンを含有させることで、容量向上の効果が得られることを開示している。

【0006】

また、後者の課題を解決するために、特許文献3、及び特許文献4は高次なコバルト酸化物でオキシ水酸化ニッケルを用いることを提案しており、強負荷放電の特性が向上するだけでなく、容量の向上にも繋がるとしている。

【特許文献1】特開昭57-72266号公報

【特許文献2】特開2001-325954号公報

【特許文献3】特開2002-338252号公報

【特許文献4】特開2003-17079号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

正極合剤にオキシ水酸化ニッケルを含有させたアルカリ電池の高エネルギー密度化を図る場合、化学酸化の条件を強くしてオキシ水酸化ニッケルの酸化度（ニッケル価数）を高めるアプローチが考えられる。しかし、単純に酸化に際しての酸化剤濃度や添加量を増加

、ないしは雰囲気温度を高くする等して化学酸化の条件を強めると、オキシ水酸化ニッケルの結晶性低下（ β 型構造を有する結晶子の微細化）が生じてしまう。結晶性の低い β -オキシ水酸化ニッケルは、結晶子界面（一種の欠陥）が多く存在し、また不活性で放電反応に寄与しない γ 型構造も局所的に含むため、見かけ上の平均ニッケル価数は高くても十分な放電容量を得ることができない。このように、単にオキシ水酸化ニッケルの平均ニッケル価数だけを高める方法を用いても、アルカリ電池の高エネルギー密度化には結びつかないという課題があった。

【課題を解決するための手段】

【0008】

以上の課題を鑑み本発明は、 β 型の結晶構造を主体とし、粉末X線回折における（001）面の半値幅が $0.6 \text{ deg.} / 2\theta$ 以下で、（001）面ピーク高さ〔cps〕／半値幅〔deg.〕の値が10000以上、粉末を酸溶解させ、重量法（ジメチルグリオキシム法）および酸化還元滴定を用いて求めた平均ニッケル価数が2.95以上の球状オキシ水酸化ニッケルを正極合剤中に含有するアルカリ電池である。本発明においては、酸化剤による酸化条件を適切に調整して、 β 型の結晶性を十分に確保したまま平均ニッケル価数（酸化度）を2.95以上にまで高めたオキシ水酸化ニッケルを作製し、これを正極合剤に含有させる。オキシ水酸化ニッケルの結晶性指標として、上記のような粉末X線回折パラメータを有するものは、高次ニッケル種の放電時の還元反応が結晶内で極めて円滑に進行する。従って、粒子から取り出される電気容量が最大限に高められ、アルカリ電池の高エネルギー密度化に寄与することが可能となる。

【発明の効果】

【0009】

本発明によると、正極合剤にオキシ水酸化ニッケルを含有させたアルカリ電池の強負荷放電特性に優れるという長所を残したまま、高エネルギー密度化も図ることが可能になる。従って、産業上の価値は極めて大きい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

請求項1に記載の発明は、 β 型の結晶構造を主体とし、粉末X線回折における（001）面の半値幅が $0.6 \text{ deg.} / 2\theta$ 以下で、（001）面ピーク高さ〔cps〕／半値幅〔deg.〕の値が10000以上、粉末を酸溶解させ、重量法（ジメチルグリオキシム法）および酸化還元滴定を用いて求めた平均ニッケル価数が2.95以上の球状オキシ水酸化ニッケルを正極合剤中に含有するアルカリ電池である。

【0011】

請求項2は、より好ましい発明の実施形態を与えるもので、請求項1において球状オキシ水酸化ニッケルの平均価数が3.0以上あることを特徴とする。

【0012】

請求項3は、請求項1ないしは2において、球状オキシ水酸化ニッケルが、平均価数3.0よりも大のコバルト酸化物によって被覆されていることを特徴とする。このような構成にすると、被覆層のコバルト酸化物の電子伝導性が非常に高いため、球状オキシ水酸化ニッケルからの集電度合いが大きくなり、より一層高容量（高利用率）で、かつ強負荷放電に優れた電池にすることができる。

【0013】

請求項4は、請求項3においてコバルト酸化物の被覆量が、球状オキシ水酸化ニッケルの重量に対して0.5～1.5重量%であることを特徴とする。このような範囲であれば、コバルト酸化物被覆による効果（球状オキシ水酸化ニッケルの放電利用率の向上と、強負荷放電時の放電分極の低減）を十分に発現させつつ体積エネルギー密度の大きい正極活物質とすることができ、高容量でかつ強負荷放電時特性に優れた電池を得ることができる。

【0014】

請求項5は、亜鉛酸化物・カルシウム酸化物・イットリウム、二酸化チタンのうちの少なくとも1種を正極合剤中の添加物として含有する請求項1～4記載のアルカリ電池であ

る。これら必須添加物はオキシ水酸化ニッケル上での酸素発生が電圧を高め、自己分解反応を抑制する効果を有する。従って、電池を高温雰囲気下で長期間保存した場合の、容量低下及び漏液現象を抑制することが可能となり、電池の信頼性を大幅に高めることができる。

【0015】

請求項6は、請求項5において添加物の正極合剤中の含有量が、球状オキシ水酸化ニッケルの0.1~10重量%であることを特徴とする。このような添加比率であると、電池ケース内への正極活物質の量を減ずることなく（つまり、容量を下げることなく）、必須添加物による球状オキシ水酸化ニッケルの自己分解反応の抑制効果を十分に発現させることができる。

【実施例1】

【0016】

以下、本発明の実施例について詳しく説明する。

【0017】

（オキシ水酸化ニッケル固溶体の作製）

硫酸ニッケルのアンモニア水溶液（ Ni^{2+} がアンミン錯体として存在する水溶液）、硫酸コバルトのアンモニア水溶液、硫酸亜鉛のアンモニア水溶液、ならびに水酸化ナトリウム水溶液を用意し、これらを槽内pHが一定となるように、攪拌翼を備えた反応槽内にポンプで定量供給し、十分に攪拌を続けることでコバルト・亜鉛を結晶内に固溶した球状水酸化ニッケル粒子（ β 型）を析出・成長させた。続いて、得られた粒子を上記とは別の水酸化ナトリウム水溶液中で加熱して硫酸根を除去した後、水洗・乾燥させて球状水酸化ニッケル固溶体粒子とした。ここで粒子中のコバルト・亜鉛の固溶量は、金属換算でコバルト1重量%、亜鉛：3重量%とした。得られた水酸化ニッケル固溶体粒子のレーザー回折式粒度分布計による体積基準の平均粒子径は $9\mu\text{m}$ 、BET比表面積は $5.0\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0018】

こうして作製した水酸化ニッケル固溶体粒子の結晶構造を、粉末X線回折法により測定した。ここで測定条件は以下の通りとした。

【0019】

〔測定装置〕理学株式会社製、粉末X線回折装置「RINT1400」

〔対陰極〕Cu

〔フィルタ〕Ni

〔管電圧〕40kV

〔管電流〕100mA

〔サンプリング角度〕 0.02deg.

〔走査速度〕 3.0deg./min.

〔発散スリット〕 $1/2\text{deg.}$

〔散乱スリット〕 $1/2\text{deg.}$

得られた水酸化ニッケル固溶体粒子の回折ピークパラメータは、 $2\theta=19\text{deg.}$ 付近に観察される（001）面の半値幅が 0.55deg. 、（001）面のピーク高さが 5800cps 、ピーク高さ／半値幅の比率が10540と比較的結晶性の高いものであった。これは、特開平10-270042号公報に記載されている範囲にも該当する水酸化ニッケル固溶体粒子であり、アルカリ蓄電池用途として使用した場合には、高温等での充電効率の高い類のものと推察された。

【0020】

続いて、前記の球状水酸化ニッケル固溶体粒子に対する化学酸化処理として、粒子を 0.5mol/L の水酸化ナトリウム水溶液中に投入し、酸化剤次亜塩素酸ナトリウム水溶液（有効塩素濃度：5wt%）を加えて攪拌してオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子に変換した。得られた粒子は十分に水洗を行った後、 60°C の真空乾燥を行い正極活物質粉末とした。なおこの際、酸化剤の添加量x、反応雰囲気温度y、酸化処理時間zを種々変化した。

せることによって、表1に示すようなオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子1~27を得た。

【0021】

【表1】

オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子の種類	酸化剤の添加量x [等量]	反応雰囲気温度 y [°C]	酸化処理時間z [規格化した値]
オキシ水酸化ニッケル1	1.0	40	1.0
オキシ水酸化ニッケル2	1.0	40	1.5
オキシ水酸化ニッケル3	1.0	40	2.0
オキシ水酸化ニッケル4	1.0	50	1.0
オキシ水酸化ニッケル5	1.0	50	1.5
オキシ水酸化ニッケル6	1.0	50	2.0
オキシ水酸化ニッケル7	1.0	60	1.0
オキシ水酸化ニッケル8	1.0	60	1.5
オキシ水酸化ニッケル9	1.0	60	2.0
オキシ水酸化ニッケル10	1.2	40	1.0
オキシ水酸化ニッケル11	1.2	40	1.5
オキシ水酸化ニッケル12	1.2	40	2.0
オキシ水酸化ニッケル13	1.2	50	1.0
オキシ水酸化ニッケル14	1.2	50	1.5
オキシ水酸化ニッケル15	1.2	50	2.0
オキシ水酸化ニッケル16	1.2	60	1.0
オキシ水酸化ニッケル17	1.2	60	1.5
オキシ水酸化ニッケル18	1.2	60	2.0
オキシ水酸化ニッケル19	1.4	40	1.0
オキシ水酸化ニッケル20	1.4	40	1.5
オキシ水酸化ニッケル21	1.4	40	2.0
オキシ水酸化ニッケル22	1.4	50	1.0
オキシ水酸化ニッケル23	1.4	50	1.5
オキシ水酸化ニッケル24	1.4	50	2.0
オキシ水酸化ニッケル25	1.4	60	1.0
オキシ水酸化ニッケル26	1.4	60	1.5
オキシ水酸化ニッケル27	1.4	60	2.0

【0022】

次に、得られたオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子の結晶構造を確認するため、上記したのと同じ条件で粉末X線回折測定を行った。回折プロファイルの代表的なもの（オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子2に関するもの）は図2のようであり、基本的には層間伸長のない β -オキシ水酸化ニッケルの結晶構造を有した。 $2\theta = 30 \sim 40 \text{ deg.}$ 領域のa軸方向のイオン周期配列が関係する結晶面〔(100)面と(101)面〕は酸化に伴いブロードニングするため明確に把握できないが、 β -水酸化ニッケル同様、 $2\theta = 19 \text{ deg.}$ 付近に(001)面〔c軸に垂直な結晶面〕由来の強いピークが観察される。また、図3に回折プロファイルの拡大図（オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子2と26）を示すように、酸化条件の相違によってオキシ水酸化ニッケルの(001)面のピーク半値幅、ピーク高さが変化し、結晶性の低下した試料（固溶体粒子26）では、 $2\theta = 10 \text{ deg.}$ 付近の（通常の γ 型構造以上に大きく層間伸長した）不活性 γ -オキシ水酸化ニッケル由来と思われる回折ピーク強度が増加する傾向にあった。

【0023】

また、オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子の平均ニッケル価数を以下の化学測定により算出した。

【0024】

1) 重量法 (ジメチルグリオキシム法) によるニッケル重量比率の測定

オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子に硝酸水溶液に加えて加熱・全溶解させ、酒石酸水溶液とイオン交換水を加えて体積調整した。この溶液のpHをアンモニア水及び酢酸を用いて調整した後、臭素酸カリウムを加えて測定誤差となりうるコバルトイオンを3価の状態に酸化させた。次に、この溶液を加熱攪拌しながらジメチルグリオキシムのエタノール溶液を添加し、ニッケルイオンをジメチルグリオキシム錯化合物として沈澱させた。続いて、吸引濾過を行い、生成した沈澱物を捕集して110℃雰囲気で乾燥させ、沈澱物の重量を測定した。この際、活物質粉末中に含まれるニッケル重量比率は次式により算出される。

【0025】

ニッケル重量比率 = $\{ \text{沈澱物の重量 (g)} \times 0.2032 \} / \{ \text{活物質粉末の試料重量 (g)} \}$

2) 酸化還元滴定による平均ニッケル価数の測定

オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子にヨウ化カリウムと硫酸を加え、十分に攪拌を続けることで完全に溶解させた。この過程で価数の高いニッケルイオンは、ヨウ化カリウムをヨウ素に酸化し、自身は2価に還元される。続いて、生成・遊離したヨウ素を0.1mol/Lのチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定を行った。この際の滴定量は価数が2価よりも大きいニッケル量を反映しているため、1) で求めたニッケル重量比率を用いて、オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子の平均ニッケル価数は以下の式で算出される。

【0026】

ニッケル平均価数

$$= \{ \text{滴定量 (L)} \times 0.1 \text{ (mol/L)} \times 58.69 \}$$

$$/ \{ \text{オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子の重量 (g)} \times \text{ニッケル重量比率} \} + 2.00$$

これらの解析結果をまとめて表2に示す。x、yが同一の場合、酸化処理時間zの増加に伴って結晶性が向上〔(001)面半値幅が減少してピーク高さが増加〕し、平均ニッケル価数も増大する傾向のあることがわかる。この結果は、酸化剤による水酸化ニッケルの化学酸化に関し、初期の水酸化ニッケルからのプロトン・電子の引き抜き過程では結晶子の破壊・微細化を伴うが、ニッケル価数が3価付近での反応（化学酸化の末期に近い反応過程）ではニッケルイオンのc軸方向への再配列（結晶性の向上）を伴いながら酸化が進むことを示唆している。酸化剤添加量xが1.2～1.4等量と多く、反応雰囲気温度yが50～60℃と高い場合には得られるオキシ水酸化ニッケルの結晶性が総じて低下する傾向があるが、これは、初期の水酸化ニッケルからのプロトン・電子の引き抜き反応が非常に激しく起こり、結晶子の微細化が過多になったものと推察される。なお、このように結晶性が低下したオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子では、前記した不活性γ種の生成比率も高くなる傾向が認められた。

【0027】

【表 2】

オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子の種類	(001)面半値幅 [deg./2 θ]	(001)面ピーク高さ [cps]	(001)面ピーク高さ ／半値幅 の比率	ニッケル平均価数
オキシ水酸化ニッケル1	0.59	5770	9780	2.95
オキシ水酸化ニッケル2	0.55	6110	11109	2.98
オキシ水酸化ニッケル3	0.51	6520	12784	3.04
オキシ水酸化ニッケル4	0.65	4510	6938	2.99
オキシ水酸化ニッケル5	0.62	5040	8129	3.02
オキシ水酸化ニッケル6	0.59	5620	9525	3.05
オキシ水酸化ニッケル7	0.64	4650	7266	3.01
オキシ水酸化ニッケル8	0.63	4820	7651	3.03
オキシ水酸化ニッケル9	0.61	5120	8393	3.05
オキシ水酸化ニッケル10	0.62	4860	7839	2.97
オキシ水酸化ニッケル11	0.57	5830	10228	2.99
オキシ水酸化ニッケル12	0.52	6260	12038	3.05
オキシ水酸化ニッケル13	0.65	4400	6769	3.02
オキシ水酸化ニッケル14	0.61	5020	8230	3.04
オキシ水酸化ニッケル15	0.57	5460	9579	3.05
オキシ水酸化ニッケル16	0.69	4120	5971	3.03
オキシ水酸化ニッケル17	0.66	4350	6591	3.03
オキシ水酸化ニッケル18	0.64	4560	7125	3.04
オキシ水酸化ニッケル19	0.64	4670	7297	2.99
オキシ水酸化ニッケル20	0.61	4920	8066	3.01
オキシ水酸化ニッケル21	0.54	5950	11019	3.05
オキシ水酸化ニッケル22	0.64	4310	6734	3.02
オキシ水酸化ニッケル23	0.63	4560	7238	3.04
オキシ水酸化ニッケル24	0.58	5560	9586	3.05
オキシ水酸化ニッケル25	0.66	4250	6439	3.01
オキシ水酸化ニッケル26	0.65	4310	6631	3.03
オキシ水酸化ニッケル27	0.63	4600	7302	3.04

【0028】

(アルカリ電池の作製)

図1は本発明の一実施例に係るアルカリ電池の一部を断面にした正面図である。この電池は以下のようにして製造される。正極ケース1は、ニッケルメッキされた鋼板からなる。この正極ケース1の内部には、黒鉛塗装膜2が形成されている。この正極ケース1の内部に、二酸化マンガとオキシ水酸化ニッケルを主成分として含む短筒状の正極合剤ペレット3を複数個挿入し、ケース内において再加圧することによりケース1の内面に密着させる。そして、この正極合剤ペレット3の内側にセパレータ4および絶縁キャップ5を挿入した後、セパレータ4と正極合剤ペレット3を湿潤させる目的で電解液を注液する。電解液には、例えば40重量%の水酸化カリウム水溶液を用いる。注液後、セパレータ4の内側にゲル状負極6を充填する。ゲル状負極6は、例えばゲル化剤のポリアクリン酸ソーダ、アルカリ電解液、および負極活物質の亜鉛粉末からなる。次に樹脂製封口板7、負極端子を兼ねる底板8、および絶縁ワッシャ9と一体化された負極集電体10を、ゲル状負極6に差し込む。そして正極ケース1の開口端部を封口板7の端部を介して底板8の周縁部にかしめつけて正極ケース1の開口部を密着する。次いで、正極ケース1の外表面に外装ラベル11を被覆する。こうしてアルカリ電池が完成する。

【0029】

本実施例においては、まずオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子1、二酸化マンガ、およ

び黒鉛を重量比50:50:5の割合で配合し、さらにこの配合物に、オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子1の5重量%に相当する量の酸化亜鉛を添加した。そして、活物質（オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子1と二酸化マンガ）100重量部に対して、電解液1重量部を混合した後、ミキサーで均一に攪拌・混合して一定粒度に整粒した。得られた粒状物を中空円筒型に加圧成型して正極合剤とし、電解液には、40重量%の水酸化カリウム水溶液を用いて図1に示す単3サイズのアルカリ電池（1）を組み立てた。また、オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子1の代わりに2～27の正極材を用い、正極材の充填量などを上記とすべて同じにして単3サイズのアルカリ電池（2）～（27）をそれぞれ組み立てた。

【0030】

作製した電池をそれぞれ20℃で1Wの定電力で連続放電させ、電池電圧が終止電圧0.9Vに至るまでの放電時間を測定した。結果を表3にまとめる。

【0031】

【表3】

電池の種類		オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子の種類	1W放電の時間 [規格化した値]
電池(1)	比較例	オキシ水酸化ニッケル1	91
電池(2)	本実施例	オキシ水酸化ニッケル2	100
電池(3)	本実施例	オキシ水酸化ニッケル3	101
電池(4)	比較例	オキシ水酸化ニッケル4	92
電池(5)	比較例	オキシ水酸化ニッケル5	92
電池(6)	比較例	オキシ水酸化ニッケル6	93
電池(7)	比較例	オキシ水酸化ニッケル7	91
電池(8)	比較例	オキシ水酸化ニッケル8	92
電池(9)	比較例	オキシ水酸化ニッケル9	92
電池(10)	比較例	オキシ水酸化ニッケル10	90
電池(11)	本実施例	オキシ水酸化ニッケル11	100
電池(12)	本実施例	オキシ水酸化ニッケル12	102
電池(13)	比較例	オキシ水酸化ニッケル13	91
電池(14)	比較例	オキシ水酸化ニッケル14	92
電池(15)	比較例	オキシ水酸化ニッケル15	92
電池(16)	比較例	オキシ水酸化ニッケル16	90
電池(17)	比較例	オキシ水酸化ニッケル17	89
電池(18)	比較例	オキシ水酸化ニッケル18	90
電池(19)	比較例	オキシ水酸化ニッケル19	91
電池(20)	比較例	オキシ水酸化ニッケル20	93
電池(21)	本実施例	オキシ水酸化ニッケル21	102
電池(22)	比較例	オキシ水酸化ニッケル22	92
電池(23)	比較例	オキシ水酸化ニッケル23	92
電池(24)	比較例	オキシ水酸化ニッケル24	93
電池(25)	比較例	オキシ水酸化ニッケル25	90
電池(26)	比較例	オキシ水酸化ニッケル26	92
電池(27)	比較例	オキシ水酸化ニッケル27	91

【0032】

これより、粉末X線回折における結晶性指標として、(001)面の半値幅が0.6 deg. / 2θ以下、(001)面ピーク高さ [cps] / 半値幅 [deg.] の値が1000以上という範囲に含まれる、結晶性の高いβ-オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子を用いた本発明電池（2, 3, 11, 12, 21）が他よりも長い放電時間を維持していることがわかる。これは定性的には結晶性を比較的高く保ったまま高次に酸化させたオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子では、他に比べて放電時のニッケルの還元反応が結晶内で円滑に進行するため、粒子から引き出される電気容量が最大限に高められたと理解できる。この際、本発明電池（2, 3, 11, 12, 21）で用いたオキシ水酸化ニッケル固溶体粒

子は平均ニッケル価数がいずれも 2.95 以上であるが、特に上記のように結晶性を高く保持したまま、平均ニッケル価数を 3.0 以上まで高めたオキシ水酸化ニッケル 3, 12, 21 を用いた電池の放電時間が最大となっており、最も好ましい。

【0033】

なお、本実施例ではコバルト・亜鉛を結晶内に固溶した球状オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子を用いたが、球状オキシ水酸化ニッケルの類で結晶性指標と平均ニッケル価数が上記の範囲に該当するものであれば同様の効果を得ることができる。このような結晶性の高い球状オキシ水酸化ニッケルの製法に関して、本実施例中に示した方法に限定されるものではない。また、このような球状オキシ水酸化ニッケルを平均価数が 3.0 よりも大のコバルト酸化物（γ-オキシ水酸化コバルト等の導電性の高いコバルト酸化物）で被覆することにより、オキシ水酸化ニッケルからの集電性をより一層高めて電池高エネルギー密度化を図ることも可能である。正極合剤の作製に関して、球状オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子と二酸化マンガ、黒鉛の配合比率を 50:50:5 としたが、この比率に限定されるものではない。さらに実施例では（保存特性改善の観点から）正極合剤に球状オキシ水酸化ニッケルの 5 重量%に相当する酸化亜鉛を添加したが、亜鉛酸化物・カルシウム酸化物・イットリウム酸化物・二酸化チタンのうちのいずれかであれば良く、その添加量も球状オキシ水酸化ニッケルの 0.1~10 重量%の範囲であれば同様のアルカリ電池を作製することができる。

【産業上の利用可能性】**【0034】**

本発明は、アルカリ電池、特に放電スタート型のアルカリ電池やアルカリ一次電池に利用され、アルカリ電池の強負荷放電特性に優れるという長所を残したまま、高エネルギー密度化も図った電池に利用できる。

【図面の簡単な説明】**【0035】**

【図1】本発明の実施例に係るアルカリ電池の一部を断面にした正面図

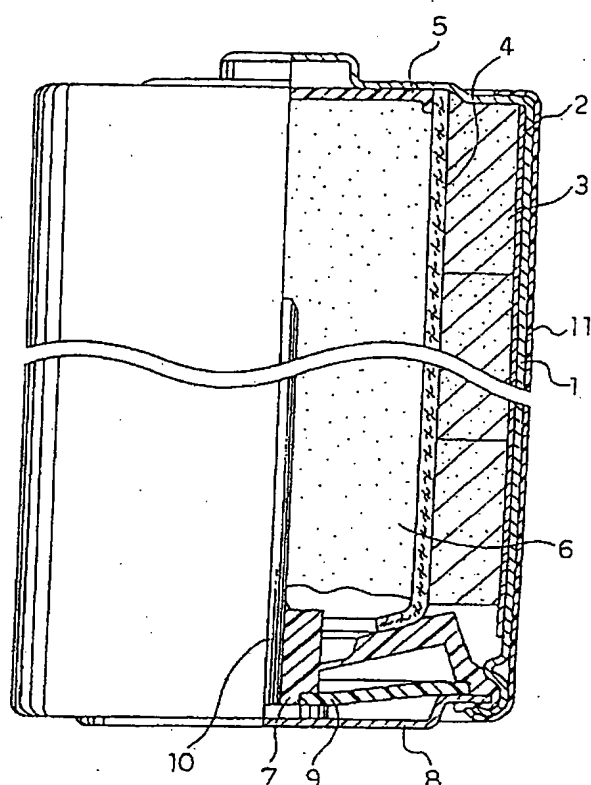
【図2】本発明の実施例で用いたオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子の粉末 X 線回折プロファイル図

【図3】粉末 X 線回折プロファイルの低角度領域の拡大図

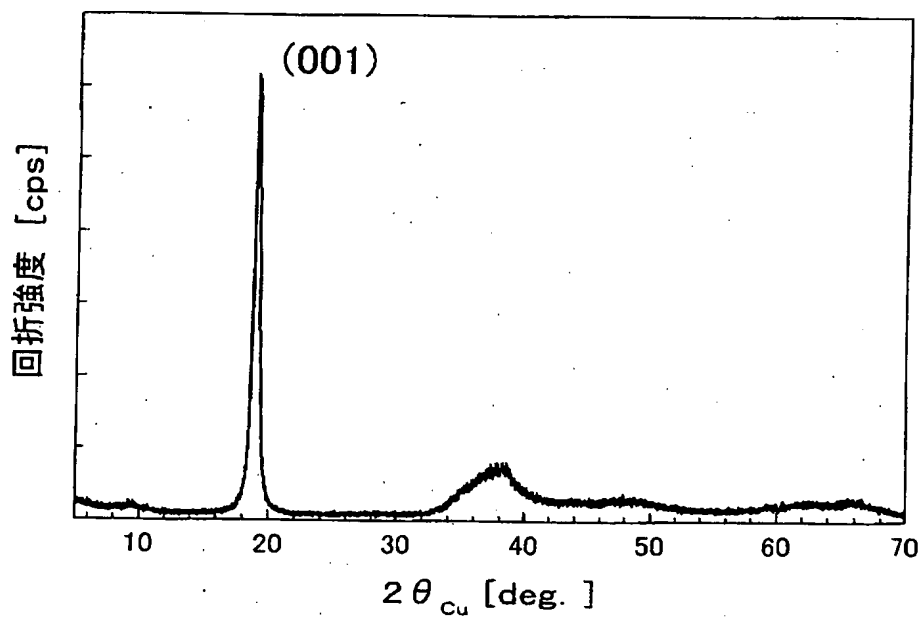
【符号の説明】**【0036】**

- 1 正極ケース
- 2 黒鉛塗装膜
- 3 正極合剤ペレット
- 4 セパレータ
- 5 絶縁キャップ
- 6 ゲル状負極
- 7 樹脂製封口板
- 8 底板
- 9 絶縁ワッシャ
- 10 負極集電体
- 11 外装ラベル

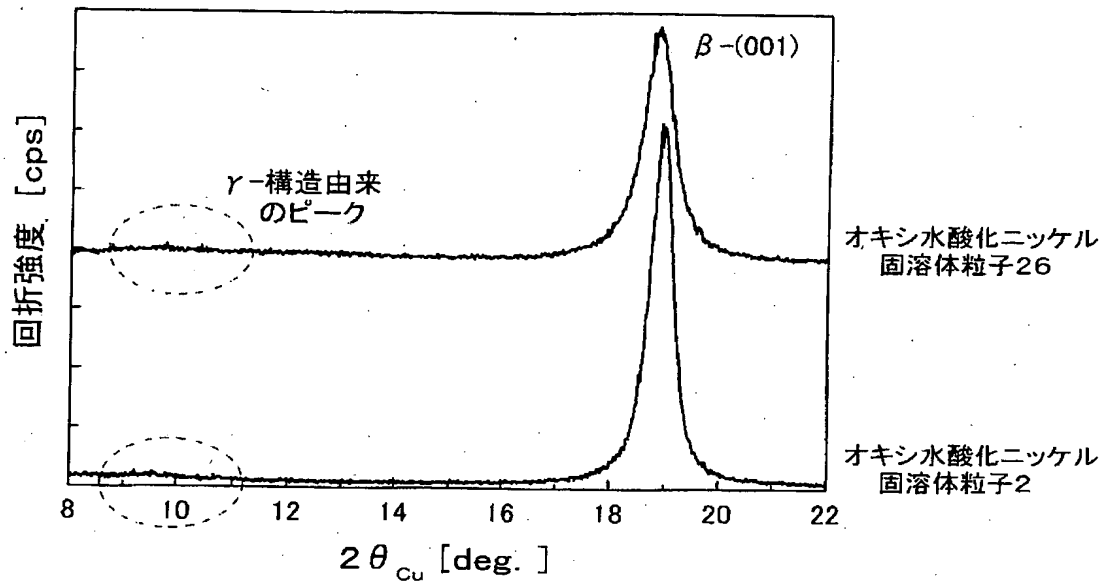
【書類名】図面
【図1】



【図2】



【図 3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 正極合剤にオキシ水酸化ニッケルを含有させたアルカリ電池において、オキシ水酸化ニッケル材料適正化を行うことによって高エネルギー密度化を図る。

【解決手段】 β 型の結晶構造を主体とし、粉末X線回折における(001)面の半値幅が $0.6 \text{ deg.} / 2\theta$ 以下で、(001)面ピーク高さ[cps]/半値幅[deg.]の値が10000以上、粉末を酸溶解させ、重量法(ジメチルグリオキシム法)および酸化還元適定を用いて求めた平均ニッケル価数が2.95以上の球状オキシ水酸化ニッケルを正極合剤中に含有させてアルカリ電池を作製する。

【選択図】 図1

特願 2003-287568

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月28日

新規登録

住所
氏名

大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社